

12/29/1 (Item 1 from file:
351)
DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI
(c)1996 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003647336 WPI Acc No: 83-07346K/04
XRAM Acc No: C83-007267

Photoinitiator mixt. for polymerisable compsn. or ink contg. substd.
dialkoxy-acetophenone and other (hetero)aryl-ketone; HETERO
Patent Assignee: (MERE) MERCK PATENT GMBH
Author (Inventor): EICHLER J; NEISIUS K H; HERZ C
Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week
DE 3126433	A	830113	8304 (Basic)

Priority Data (CC No Date): DE 3126433 (810704)

Abstract (Basic): Photoinitiator mixt. based on (A) substd.

dialkoxyacetophenone(s) of formula (I) also contains (B) anthraquinone of formula (II), heteroxanthenes of formula (III), benzoin derivs. of formula (IV), benzil ketal derivs. of formula (V) and/or benzophenone derivs. of formula (VI) (in which R1 is 1-4C alkyl, 3-6C alkoxyalkyl, 2-3C chloroalkyl or 1-4C alkyl -OCH2CH2OCH2CH2-. R2 is 1-4C alkyl, alkoxy or alkylthio, 5-6C cycloalkyl, 7-9C aralkyl, Cl, Br, another -CO-CH(OR1)2 gp. or a -X-C6H4-R3 gp. X is a direct bond, O or S. R3 is H, 1-4C alkyl or alkoxy, Cl, Br, 2-5C alkoxycarbonyl or another -CO-CH(OR1)2 gp.

R4 is H, halogen, 1-7C alkyl or 2-5C alkanoyl. Y is O, S or -NR5. R5 is H or 1-7C alkyl. R6 is H, 1-7C alkyl or 2-5C alkanoyl. R7 is H or 1-7C alkyl. R8 is 1-7C alkyl. R9 and R10 are H, 1-7C alkyl, 2-5C alkanoyl, carboxyl, 2-5C alkoxycarbonyl or -N(R11)1. R11 is H, 1-4C alkyl or OH, OR1 or CN substd. 2-4C alkyl, Alk being 1-4C alkyl).

The mixt. is specified for use in the photopolymerisation of ethylenically unsatd. cpds. and UV cure of printing inks. It is physiologically harmless, gives compsns. with satisfactory stability in the dark, does not cause discoloration, has high solubility in the usual photopolymerisable systems, has very high reactivity and gives cured coatings with low surface tack. (28pp)



DEUTSCHES
PATENTAMT

Offenlegungsschrift
DE 3126433 A1

- 21 Aktenzeichen:
22 Anmeldetag:
44 Offenlegungstag:

P 31 26 433.6
4. 7. 81
13. 1. 83

51 Int. Cl. 3:
C 08 F 4/00
C 08 F 2/50
C 08 K 5/07
C 08 J 3/24
C 08 J 3/28
C 09 D 11/10

DE 3126433 A1

71 Anmelder:

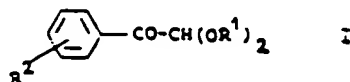
Merck Patent GmbH, 6100 Darmstadt, DE

72 Erfinder:

Eichler, Jürgen, Dr., 6108 Weiterstadt, DE; Neisius,
Karl-Heinz, Dr., 6100 Darmstadt, DE; Herz, Claus, Dr., 6900
Heidelberg, DE

54 »Neue Gemische auf Basis von substituierten Dialkoxyacetophenonen, ihre Verwendung als Photoinitiatoren sowie photopolymerisierbare Systeme enthaltend solche Gemische«

Gemische aus mindestens einem substituierten Dialkoxyacetophenon der Formel I



worin R¹ eine Alkyl-, Alkoxyalkyl-, Chloralkyl- oder Alkyl-OCH₂CH₂OCH₂CH₂-Gruppe, R² eine Alkyl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Cycloalkyl- oder Arylgruppe, Chlor, Brom, eine weitere -CO-CH(OR¹)₂- oder eine



bedeuten, X eine direkte Bindung, O oder S ist und R³ für H, Cl, Br oder eine Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl- oder eine weitere -CO-CH(OR¹)₂-Gruppe steht, sowie mindestens einer Verbindung aus der Gruppe, bestehend aus gegebenenfalls substituierten Anthrachinonen, Xanthonen, Thioxanthonen, Acridanonen, Benzcin-Derivaten, Benzilketal-Derivaten und oder gegebenenfalls substituierten Benzophenonen zeigen eine beträchtlich gesteuerte Reaktivität in ihrem Vermögen, die Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen oder Gemische zu initiieren. Die Verwendung dieser Gemische als Photoinitiatoren bei der Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen oder Gemische führt zu Polymerisaten, die nur eine äußerst geringe Vergilbung erfahren.

(31 26 433)

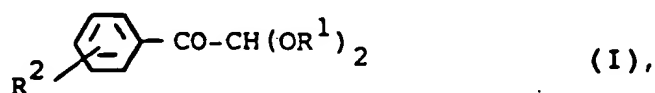
DE 3126433 A1

Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
Darmstadt

Patentansprüche:

1. Als Photoinitiatoren verwendbare Gemische auf Basis von substituierten Dialkoxyacetophenonen, dadurch gekennzeichnet, daß sie

- 5 A) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I



worin

- 10 R^1 Alkyl mit 1-4 C-Atomen, Alkoxyalkyl mit 3-6 C-Atomen, Chloralkyl mit 2-3 C-Atomen oder Alkyl-OCH₂CH₂OCH₂CH₂-, wobei die Alkylgruppe 1-4 C-Atome aufweist,

- 15 R^2 Alkyl mit 1-4 C-Atomen, Alkoxy mit 1-4 C-Atomen, Alkylthio mit 1-4 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5-6 C-Atomen, Aralkyl mit 7-9 C-Atomen, Chlor, Brom, eine weitere, -CO-CH(OR¹)₂-Gruppe oder eine -X-C₆H₄-R³-Gruppe,

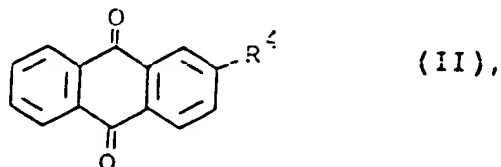
X eine direkte Bindung, Sauerstoff oder Schwefel und

R³ Wasserstoff, Alkyl mit 1-4 C-Atomen, Alkoxy mit 1-4 C-Atomen, Chlor, Brom, Alkoxycarbonyl mit 2-5 C-Atomen oder eine weitere -CO-CH(OR¹)₂-Gruppe bedeuten,

enthalten sowie

B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe bestehend aus

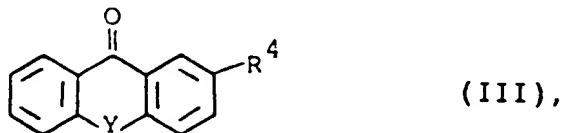
a) Anthrachinonen der allgemeinen Formel II



worin

R⁴ Wasserstoff, Halogen, Alkyl mit 1-7 C-Atomen oder Alkanoyl mit 2-5 C-Atomen bedeutet,

b) Heteroxanthonen der allgemeinen Formel III



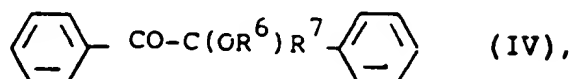
worin

Y Sauerstoff, Schwefel oder eine -NR⁵-Gruppe und

R^5 Wasserstoff oder Alkyl mit 1-7 C-Atomen bedeuten

und R^4 die bei der allgemeinen Formel II angegebene Bedeutung hat,

5 c) Benzoin-Derivaten der allgemeinen Formel IV

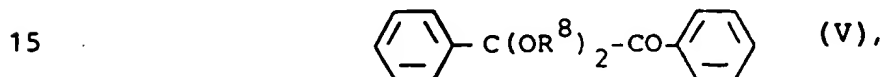


worin

10 R^6 Wasserstoff, Alkyl mit 1-7 C-Atomen oder Alkanoyl mit 2-5 C-Atomen und

R^7 Wasserstoff oder Alkyl mit 1-7 C-Atomen bedeuten,

d) Benzilketal-Derivaten der allgemeinen Formel V

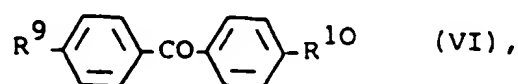


worin

R^8 Alkyl mit 1-7 C-Atomen bedeutet,

und/oder

20 e) Benzophenon-Derivaten der allgemeinen Formel VI



worin

R^9 und R^{10} gleich oder verschieden sind und
Wasserstoff, Alkyl mit 1-7 C-Atomen, Alkanoyl
mit 2-5 C-Atomen, Carboxyl, Alkoxycarbonyl mit
2-5 C-Atomen oder $-N(R^{11})_2$ und

- 5 R^{11} Wasserstoff, Alkyl mit 1-4 C-Atomen oder
durch -OH, -OAlk oder -CN substituiertes
Alkyl mit 2-4 C-Atomen, wobei Alk Alkyl
mit 1-4 C-Atomen bedeutet,

bedeuten.

- 10 2. Als Photoinitiatoren verwendbare Gemische nach An-
spruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Kom-
ponenten A und B im Gewichtsverhältnis von
99,9 : 0,1 bis zur Sättigungskonzentration von B
in A enthalten.
- 15 3. Verwendung von Gemischen nach Anspruch 1 oder 2
als Photoinitiatoren.
4. Verwendung von Gemischen nach Anspruch 1 oder 2
als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation
ethylenisch ungesättigter Verbindungen.
- 20 5. Verwendung von Gemischen nach Anspruch 1 oder 2
als Photoinitiatoren für die UV-Härtung von Druck-
farben.
- 25 6. Photopolymerisierbares System, enthaltend mindes-
tens eine ethylenisch ungesättigte photopolymeri-
sierbare Verbindung sowie gegebenenfalls weitere
bekannte und übliche Zusatzstoffe, dadurch gekenn-
zeichnet, daß es ein Gemisch nach Anspruch 1 oder 2
als Photoinitiator enthält.

7. Photopolymerisierbares System nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 bis 20 Gew.% eines Gemisches nach Anspruch 1 oder 2 als Photoinitiator enthält.
- 5 8. Verfahren zur Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man dem zu polymerisierenden System vor der Auslösung der Photopolymerisation ein Gemisch nach Anspruch 1 oder 2 als Photoinitiator zusetzt.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man dem zu polymerisierenden System vor der Auslösung der Photopolymerisation 0,1 bis 20 Gew.% eines Gemisches nach Anspruch 1 oder 2 als Photoinitiator zusetzt.

Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
Darmstadt

3. Juli 1981

Neue Gemische auf Basis von substituierten Dialkoxyceto-
phenonen, ihre Verwendung als Photoinitiatoren sowie
photopolymerisierbare Systeme enthaltend solche Gemische

Neue Gemische auf Basis von substituierten Dialkoxyacetophenonen, ihre Verwendung als Photoinitiatoren sowie photopolymerisierbare Systeme enthaltend solche Gemische.

5 Die Erfindung betrifft neue, als Photoinitiatoren verwendbare Gemische auf Basis von substituierten Dialkoxyacetophenonen und ihre Verwendung als Photoinitiatoren, insbesondere für die Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen
10 und für die UV-Härtung von Druckfarben, sowie photopolymerisierbare Systeme, enthaltend solche Gemische.

Photochemisch initiierte Polymerisationsreaktionen haben in der Technik große Bedeutung erlangt, insbesondere wenn es um eine schnelle Härtung von
15 dünnen Schichten geht, wie z. B. bei der Härtung von Lack- und Harzüberzügen auf Papier, Metall und Kunststoff oder bei der Trocknung von Druckfarben, da diese Verfahren sich gegenüber konventionellen Methoden zum Bedrucken und Beschichten von Gegenständen durch Rohstoff- und Energiesparnis und eine geringere Umweltbelastung auszeichnen. Da bei diesen Reaktionen in der Regel keiner der Reaktionspartner in der Lage ist, die photochemisch wirksame Strahlung in ausreichendem
20 Maße zu absorbieren, müssen sogenannte Photoinitiatoren zugesetzt werden, die in der Lage sind, eingestrahltes Licht oder UV-Strahlung zu absorbieren und im angeregten Zustand aktive Starterradikale zu bilden. Je nach Art der Weiterreaktion aus dem angeregten Zustand heraus unterscheidet man dabei zwei Gruppen: Eine Reihe von Verbindungen zerfallen nach der energetischen Anregung direkt in aktive Starterradikale, die ihrerseits die Polymerisation auslösen, während andere
25
30

Verbindungen im angeregten Zustand erst mit einer weiteren Verbindung reagieren, um aktive Starter-
radikale zu bilden, die dann die Polymerisation auslösen. Beide Arten von Verbindungen werden im
5 folgenden unter dem Begriff Initiatoren zusammen-
gefaßt. Wesentliche Kriterien für die Auswahl
solcher Initiatoren sind unter anderem die Art der
durchzuführenden Reaktion, das Verhältnis des Ab-
sorptionsspektrums des Initiators zur spektralen
10 Energieverteilung der verfügbaren Strahlenquelle,
die Löslichkeit des Initiators in der Reaktions-
mischung, die Dunkellagerstabilität des mit dem
Initiator versetzten Reaktionssystems sowie die
Beeinflussung der Endprodukte durch darin verblie-
15 bene Reste des Initiators und/oder der daraus
während der photochemischen Reaktion entstandenen
Produkte. Insbesondere die Geschwindigkeit der
Reaktion hängt stark vom verwendeten Initiator ab.
Deshalb hat es nicht an Versuchen gefehlt, neue
20 Initiatoren und auch neue Initiatorgemische zu
suchen, die in ihrem Vermögen, die Photopolymeri-
sation ethylenisch ungesättigter Verbindungen bzw.
die Härtung photopolymerisierbarer Systeme zu ini-
tieren, eine gesteigerte Reaktivität zeigen.

25 Als Initiatoren für die Photopolymerisation unge-
sättigter Verbindungen sind bisher hauptsächlich
Benzophenonderivate, Benzoinether, Benzilmonoace-
tate, Dibenzosuberonderivate, Anthrachinone, Xan-
thone, Thioxanthone und α -Halogenacetophenonderi-
30 vate eingesetzt worden. Die technische Anwendbarkeit
dieser Substanzen wird jedoch durch eine Reihe von
Nachteilen deutlich eingeschränkt. Hierzu gehören
u. a. geringe Dunkellagerstabilität von vielen
photopolymerisierbaren Systemen, die mit diesen

Initiatoren versetzt sind, geringe chemische Stabilität und zu geringe Reaktivität im Vermögen, die Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen bzw. die Härtung photopolymerisierbarer Systeme zu initiieren. Viele dieser bekannten Initiatoren bewirken eine Vergilbung der mit ihnen hergestellten Polymerisate, die besonders bei der Beschichtung heller Untergrundmaterialien und bei UV-gehärteten Druckfarben höchst unerwünscht ist. Für dieses zuletzt genannte Anwendungsgebiet ist auch die oft geringe Löslichkeit der bekannten Initiatoren in dem photopolymerisierbaren System ein großer Nachteil. Da Druckfarben in der Regel beträchtliche Mengen farbiger Pigmente enthalten, die einen großen Teil der eingestrahlten Energie absorbieren, ohne daß er photochemisch wirksam wird, muß hier eine größere Menge Initiator zugesetzt werden. Dabei kristallisieren die bekannten Initiatoren häufig teilweise aus; abgesehen davon, daß die auskristallisierten Anteile nicht mehr initiierend wirksam werden können, beschädigen die entstandenen Kristallite auch nach einiger Zeit die aus relativ weichen Materialien bestehenden Druckplatten.

Weiterhin werden in den deutschen Offenlegungsschriften 22 61 383 und 27 30 462 Dialkoxycetophenone als Photoinitiatoren beschrieben, die die Nachteile der bis dahin bekannten Initiatoren in geringerem Maße aufweisen. Diese zum Teil flüssigen Verbindungen sind in den üblichen photopolymerisierbaren Systemen besser löslich als die meisten bis dahin bekannten, in der Regel festen Initiatoren und besitzen eine gute Dunkellager- und chemische Stabilität. Insbesondere aber wird bei Photopoly-

merisation mit diesen Initiatoren Vergilbung der Polymerisate nur in geringerem Ausmaß als bei den bis dahin gebräuchlichen Initiatoren beobachtet. Doch trotz der gesteigerten photoinitilierenden
5 Wirksamkeit dieser Dialkoxyacetophenone im Vergleich zu den übrigen bekannten Initiatoren weisen auch diese Verbindungen noch eine ungenügende Reaktivität bei der Initiierung der Photopolymerisation auf. Dadurch sind immer noch relativ lange Här-
10 tungszeiten erforderlich, was zu einer nicht optimalen Ausnutzung der UV-Bestrahlungsanlagen führt.

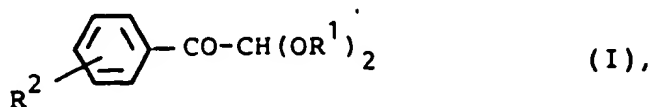
Es bestand daher die Aufgabe, Photoinitiatoren, insbesondere für die Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen bzw. für die Härtung
15 photopolymerisierbarer Systeme, zu finden, die physiologisch unbedenklich sind, im Gemisch mit den anderen Reaktionspartnern eine ausreichende Dunkel-
lagerstabilität besitzen, die selbst oder durch ihre Folgeprodukte keine Vergilbung der Reaktions-
20 produkte verursachen, die in den üblichen photopoly-
merisierbaren Systemen eine möglichst hohe Löslichkeit aufweisen, die eine geringe Oberflächenklebrig-
keit der ausgehärteten Beschichtungen bewirken und dabei eine größtmögliche Reaktivität in ihrem Vermögen,
25 die Härtung photopolymerisierbarer Systeme zu ini-
tieren, zeigen und so bereits in geringen Einsatz-
konzentrationen wirksam sind.

Diese Aufgabe wurde gelöst durch die Bereitstellung von neuen als Photoinitiatoren verwendbaren Ge-
30 mischen, die im Vergleich zu den Einzelkomponenten eine beträchtlich gesteigerte Reaktivität in ihrem Vermögen, die Photopolymerisation ethylenisch unge-
sättigter Verbindungen bzw. die Härtung photopoly-
merisierbarer Systeme zu initiieren, zeigen.

Darüberhinaus besitzen die erfindungsgemäßen Gemische eine gute Dunkellagerstabilität und den Vorteil der leichten Einarbeitbarkeit in das zu polymerisierende System, da diese Gemische in der Regel flüssig sind. Die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Initiatorgemische ausgehärteten Polymerisate erfahren eine noch geringere Vergilbung als jene Polymerisate, die mit einer Einzelkomponente dieser Gemische erhalten werden.


Gegenstand der Erfindung sind somit als Photoinitiatoren verwendbare Gemische auf Basis von substituierten Dialkoxyacetophenonen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie

A) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I



worin

R^1 Alkyl mit 1-4 C-Atomen, Alkoxyalkyl mit 3-6 C-Atomen, Chloralkyl mit 2-3 C-Atomen oder Alkyl-OCH₂CH₂OCH₂CH₂-, wobei die Alkylgruppe 1-4 C-Atome aufweist,

R^2 Alkyl mit 1-4 C-Atomen, Alkoxy mit 1-4 C-Atomen, Alkylthio mit 1-4 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5-6 C-Atomen, Aralkyl mit 7-9 C-Atomen, Chlor, Brom, eine weitere -CO-CH(OR¹)₂-Gruppe oder eine -X--Gruppe,

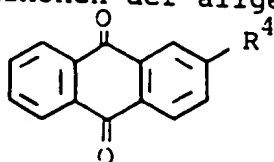
X eine direkte Bindung, Sauerstoff oder Schwefel und

5 R^3 Wasserstoff, Alkyl mit 1-4 C-Atomen, Alkoxy mit 1-4 C-Atomen, Chlor, Brom, Alkoxy-carbonyl mit 2-5 C-Atomen oder eine weitere $-\text{CO}-\text{CH}(\text{OR}^1)_2$ -Gruppe bedeuten,

enthalten sowie

B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe bestehend aus

10 a) Anthrachinonen der allgemeinen Formel II

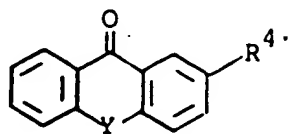


(II),

worin

R^4 Wasserstoff, Halogen, Alkyl mit 1-7 C-Atomen oder Alkanoyl mit 2-5 C-Atomen bedeutet,

15 b) Heteroxanthonen der allgemeinen Formel III



(III),

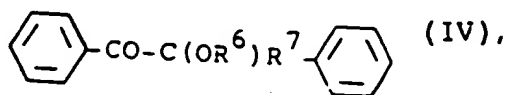
worin

Y Sauerstoff, Schwefel oder eine $-\text{NR}^5-$ -Gruppe und

20 R^5 Wasserstoff oder Alkyl mit 1-7 C-Atomen bedeuten

und R^4 die bei der allgemeinen Formel II angegebene Bedeutung hat,

c) Benzoin-Derivaten der allgemeinen Formel IV



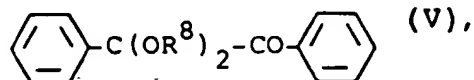
worin

R^6 Wasserstoff, Alkyl mit 1-7 C-Atomen oder Alkanoyl mit 2-5 C-Atomen und

R^7 Wasserstoff oder Alkyl mit 1-7 C-Atomen bedeuten,

10

d) Benzilketal-Derivaten der allgemeinen Formel V



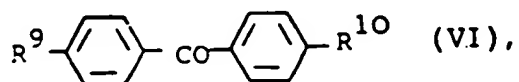
worin

R^8 Alkyl mit 1-7 C-Atomen bedeutet,

15

und/oder

e) Benzophenon-Derivaten der allgemeinen Formel VI



worin

R^9 und R^{10} gleich oder verschieden sind und
Wasserstoff, Alkyl mit 1-7 C-Atomen,
Alkanoyl mit 2-5 C-Atomen oder $-N(R^{11})_2$
und

- 5 R^{11} Wasserstoff, Alkyl mit 1-4 C-Atomen oder
durch -OH, -Oalk oder -CN substi-
tuiertes Alkyl mit 2-4 C-Atomen, wobei
Alk Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen bedeutet,

bedeuten.

- 10 Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung
dieser Gemische als Photoinitiatoren, insbesondere
für die Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter
Verbindungen sowie für die UV-Härtung von Druckfarben.

- 15 Gegenstand der Erfindung ist ferner ein photopoly-
merisierbares System, enthaltend mindestens eine
ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Ver-
bindung sowie gegebenenfalls weitere bekannte und
übliche Zusatzstoffe, das dadurch gekennzeichnet
ist, daß es ein Gemisch aus mindestens einem Dialk-
20 oxyacetophenon der allgemeinen Formel I und minde-
stens eine Verbindung aus der Gruppe bestehend aus
Anthrachinonen der allgemeinen Formel II, Hetero-
xanthonen der allgemeinen Formel III, Benzoin-
Derivaten der allgemeinen Formel IV, Benzilketal-
25 Derivaten der allgemeinen Formel V und/oder
Benzophenon-Derivaten der allgemeinen Formel VI,
vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.% eines solchen Gemisches,
als Photoinitiator enthält.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man dem zu polymerisierenden System vor der Auslösung der Photopolymerisation ein Gemisch aus mindestens einem Dialkoxyacetophenon der allgemeinen Formel I und mindestens einer Verbindung aus der Gruppe, bestehend aus Anthrachinonen der allgemeinen Formel II, Heteroxanthonen der allgemeinen Formel III, Benzoin-Derivaten der allgemeinen Formel IV, Benzilketal-Derivaten der allgemeinen Formel V und/oder Benzophenon-Derivaten der allgemeinen Formel VI als Photoinitiator zusetzt. Vorzugsweise werden 0,1 bis 20 Gew.% eines solchen Gemisches zugesetzt.

Die substituierten Dialkoxyacetophenone der allgemeinen Formel I, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre photoinitiierende Wirksamkeit sind wie bereits erwähnt - aus der DE-OS 27 30 462 bekannt und weisen gegenüber den bis dahin bekannten Photoinitiatoren eine Reihe von Vorteilen auf.

Anthrachinone, Heteroxanthane, Benzoin-Derivate, Benzilketal-Derivate und Benzophenon-Derivate und ihre photoinitiierende Wirksamkeit sind ebenfalls seit langem bekannt. Diese Photoinitiatoren und photopolymerisierbare Systeme, die diese Photoinitiatoren enthalten, werden beispielsweise in den folgenden Übersichtsartikeln beschrieben: H.-G. Heine et al., Angew. Chem. 84, 1032 (1972); Angew.

Chem., Internat. Edit. 11, 974 (1972); S.P. Pappas, UV Curing: Science and Technology (S.P. Pappas Edit., Technology Marketing Corp., 1978) 1-22.

5 Die Verwendung dieser Verbindungen als alleinige Photoinitiatoren in einem photopolymerisierbaren System wird jedoch stark eingeschränkt durch verschiedene Nachteile, insbesondere die schlechte Löslichkeit dieser Verbindungen in den jeweiligen Reaktionssystemen und die starke Neigung zur Vergilbung der mit Hilfe dieser Photoinitiatoren ausgehärteten Produkte.

15 In der allgemeinen Formel I bedeutet R^1 vorzugsweise Alkyl mit 1-4 C-Atomen, wobei unverzweigtes Alkyl bevorzugt ist, insbesondere Ethyl. R^1 kann aber auch Alkoxyalkyl mit 3-6 C-Atomen, Chloralkyl mit 2-3 C-Atomen oder Alkyl- $OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$ bedeuten, wobei die Alkylgruppe 1-4 C-Atome aufweist.

20 R^2 bedeutet vorzugsweise Alkyl mit 1-4 C-Atomen, insbesondere Methyl; Alkoxy mit 1-4 C-Atomen, insbesondere Methoxy; Chlor; eine weitere $-CO-CH(OR^1)_2-$ Gruppe, wobei R^1 insbesondere die vorstehend als bevorzugt genannten Bedeutungen hat, oder eine $-X-\text{C}_6\text{H}_4-R^3$ -Gruppe, wobei X eine direkte Bindung, Sauerstoff oder Schwefel und R^3 vorzugsweise Wasserstoff oder eine weitere $-CO-CH(OR^1)_2-$ -Gruppe bedeutet.

25 R^2 kann aber auch Alkylthio mit 1-4 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5-6 C-Atomen, Aralkyl mit 7-9 C-Atomen oder Brom bedeuten. Ferner kann R^3 die folgenden Bedeutungen haben: Alkyl mit 1-4 C-Atomen, insbesondere Methyl, Alkoxy mit 1-4 C-Atomen, Chlor, Brom oder Alkoxycarbonyl mit 2-5 C-Atomen.

30

Die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I ist bekannt und wird beispielsweise in der DE-OS 27 30 462 beschrieben.

5 Bei den Anthrachinonen der allgemeinen Formel II bedeutet R^4 vorzugsweise Wasserstoff, Chlor oder unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl mit 1-8 C-Atomen, vorzugsweise mit 2-6 C-Atomen, insbesondere mit 3-5 C-Atomen, ferner Fluor, Brom oder Alkanoyl mit 2-5 C-Atomen.

10 Bei den Heteroxanthonen der allgemeinen Formel III bedeutet Y vorzugsweise Sauerstoff oder Schwefel, aber auch $-NR^5-$, wobei R^5 insbesondere Wasserstoff oder Methyl ist, aber auch unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl mit 2-7 C-Atomen. R^4 hat die vor-
15 stehend angegebenen, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen.

Bei den Benzoin-Derivaten der allgemeinen Formel IV bedeutet R^6 vorzugsweise Wasserstoff oder unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl mit 1-4 C-Atomen, aber
20 auch Alkyl mit 5-7 C-Atomen oder Alkanoyl mit 2-5 C-Atomen. R^7 bedeutet Wasserstoff oder unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl mit 1-7 C-Atomen, insbesondere mit 1-4 C-Atomen.

25 Bei den Benzilketal-Derivaten der allgemeinen Formel V ist R^8 unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl mit 1-7 C-Atomen, vorzugsweise mit 1-4 C-Atomen, insbesondere Methyl.

30 Bei den Benzophenon-Derivaten der allgemeinen Formel VI sind die Substituenten R^9 und R^{10} vorzugsweise gleich, sie können aber auch verschieden sein. Sie

bedeuten vorzugsweise Wasserstoff, Alkyl mit 1-4 C-Atomen, das unverzweigt oder verzweigt sein kann, oder $-N(R^{11})_2$. Weitere Bedeutungen für R^9 und R^{10} sind unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl mit 5-7 C-Atomen, Alkanoyl mit 2-5 C-Atomen, insbesondere Acetyl; Carboxyl oder Alkoxy-carbonyl mit 2-5 C-Atomen. R^{11} bedeutet vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, aber auch Propyl, Isopropyl, Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder durch -OH, -Oalk oder -CN substituiertes Alkyl mit 2-4 C-Atomen, wobei Alk für einen Alkylrest mit 1-4 C-Atomen steht.

Die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formeln II, III, IV, V und VI wird beispielsweise beschrieben in Houben-Weyl, Bd. VII/3 c; M. Davis et al., J. Oil Col. Chem. Assoc. 61, 256 (1978); H.-G. Heine, Liebigs Ann. 735, 56 (1970); der DE-OS 24 22 183 und Houben-Weyl, Bd. VII/2 a.

Die Verbindungen aus der Gruppe B (Anthrachinone der allgemeinen Formel II, Heteroxanthone der allgemeinen Formel III, Benzoin-Derivate der allgemeinen Formel IV, Benzilketal-Derivate der allgemeinen Formel V und/oder Benzophenon-Derivate der allgemeinen Formel VI) können den Verbindungen der allgemeinen Formel I (Gruppe A) in Anteilen von 0,1 bis 99,9 Gew.%, vorzugsweise von 0,1 Gew.% bis zur Sättigungskonzentration, zugemischt werden. Besonders vorteilhaft sind Gemische, in denen die Einzelkomponenten A und B in einer Zusammensetzung von 99 : 1 bis 80 : 20 vorliegen. Die so erhaltenen Gemische sind flüssig und besitzen dadurch den Vorteil der leichten Einarbeitbarkeit in das zu polymerisierende System.

Die erfindungsgemäßen Gemische aus mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I (Komponente A) und mindestens einer Verbindung aus der Gruppe B können gemäß der vorliegenden Erfindung als Photo-
5 initiatoren für die Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen und für die Härtung photopolymerisierbarer Systeme, die solche Verbindungen enthalten, und insbesondere auch für die UV-Härtung von Druckfarben verwendet werden. Diese Verwendung erfolgt in üblicher Weise. Die erfindungsgemäßen
10 Gemische werden den zu polymerisierenden Systemen in der Regel in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 12 Gew.%, zugesetzt. Dieser Zusatz geschieht in der Regel durch einfaches Lösen
15 und Einrühren, da die meisten der zu polymerisierenden Systeme und die erfindungsgemäßen Gemische flüssig oder zumindest gut löslich sind. Unter einem zu polymerisierenden System wird ein Gemisch von durch freie Radikale initiierbaren mono- oder
20 polyfunktionellen ethylenisch ungesättigten Monomeren, Oligomeren, Prepolymeren, Polymeren oder Mischungen dieser Oligomeren, Prepolymeren und Polymeren mit ungesättigten Monomeren verstanden, das in der Regel weitere Zusätze wie z. B. Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Reak-
25 tionsbeschleuniger enthalten kann. Als ungesättigte Verbindungen kommen alle diejenigen infrage, deren C=C-Doppelbindungen durch zum Beispiel Halogenatome, Carbonyl-, Cyano-, Carboxy-, Ester-, Amid-, Ether- oder Arylgruppen oder durch konjugierte weitere
30 Doppel- oder Dreifachbindungen aktiviert sind. Beispiele für solche Verbindungen sind Vinylchlorid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Methyl-, Ethyl-, n- oder tert. Butyl-,

- Cyclohexyl-, 2-Ethylhexyl-, Benzyl-, Phenylloxyethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, niederes Alkoxyethyl-, Tetrahydrofurfurylacrylat oder -methacrylat, Vinylacetat, -propionat, -acrylat, -succinat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcarbazol, Styrol, Divinylbenzol, substituierte Styrole, sowie die Mischung von solchen ungesättigten Verbindungen. Auch mehrfach ungesättigte Verbindungen wie beispielsweise Ethylendiacylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, propoxyliertes Bisphenol-A-diacrylat und -dimethacrylat, Trimethylolpropandiacrylat und Pentaerythrittriacylat können mit den erfindungsgemäßen Photoinitiatoren polymerisiert werden. Als photopolymerisierbare Verbindungen kommen weiterhin ungesättigte Oligomere, Prepolymere oder Polymere und deren Mischung mit ungesättigten Monomeren in Frage. Hierzu zählen beispielsweise ungesättigte Polyester, ungesättigte Acrylmaterialien, Epoximaterialien, Urethane, Silikone, Aminpolyamid-Harze und insbesondere acrylierte Harze wie acryliertes Silikonöl, acrylierter Polyester, acrylierte Urethane, acrylierte Polyamide, acryliertes Sojabohnenöl, acryliertes Acrylharz, zweckmäßig im Gemisch mit einem oder mehreren Acrylaten eines Mono-, Di- oder Polyalkohols.
- Die photopolymerisierbaren Verbindungen oder Systeme können durch den Zusatz bekannter thermischer Inhibitoren oder Antioxidantien, wie beispielsweise Hydrochinon oder Hydrochinonderivate, Pyrogallol, Thiophenole, Nitroverbindungen, β -Naphthylamine oder β -Naphthole in den üblichen Mengen stabilisiert werden, ohne daß dadurch die Initiatorwirkung der erfindungsgemäßen Gemische nennenswert beeinträchtigt wird. Durch solche Zusätze soll vor allem eine vorzeitige Polymerisation während der Herstellung der Systeme durch Mischen der Komponenten verhindert werden.

Weiterhin können geringe Mengen von Lichtstabilisatoren, wie beispielsweise Benzophenon-Derivate, Benzotriazol-Derivate oder Phenylsalicylate, zugesetzt werden.

- 5 Um die inhibierende Wirkung des Luftsauerstoffs auszuschließen, setzt man photopolymerisierbaren Systemen häufig auch Paraffin oder ähnliche wachsartige Stoffe zu. Infolge mangelnder Löslichkeit im Polymeren schwimmen diese bei Beginn der Polymerisation
- 10 aus und bilden eine transparente Oberflächenschicht, die den Zutritt von Luft verhindert. Der Luftsauerstoff kann beispielsweise auch durch Einführung von autoxidablen Gruppen, wie z. B. Allylgruppen, in das zu härtende System deaktiviert werden.
- 15 Weiterhin können den photopolymerisierbaren Systemen bekannte Pigmente oder Farbstoffe, wie sie z. B. in photochemisch aushärtenden Druckfarben gebräuchlich sind, zugesetzt werden. In diesem Fall wird die Photoinitiatormenge höher gewählt, beispielsweise
- 20 6 bis 12 Gew.%, während für farblose photopolymerisierbare Produkte 0,1 bis 3 Gew.% in den meisten Fällen voll ausreichen. Je nach Verwendungszweck können weitere Füllstoffe, wie Talkum, Gips oder Kieselsäure, Fasern, organische Zusatzstoffe, wie Thixotropie-
- 25 mittel, Verlaufsmittel, weitere Bindemittel, Gleitmittel, Mattierungsmittel, Weichmacher, Netzmittel, Silicone zur Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit, Antiausschwimmittel oder geringe Mengen an Lösungsmittel zugesetzt werden.

Besonders vorteilhaft kann es in bestimmten Fällen
sein, den als Photoinitiatoren verwendbaren Gemischen
und den photopolymerisierbaren Systemen Reaktionsbe-
schleuniger zuzusetzen. Als solche Reaktionsbeschleu-
niger kommen beispielsweise organische Amine, Phos-
phine, Alkohole und/oder Thiole, die alle mindestens
eine zum Heteroatom α -ständige CH-Gruppe aufweisen,
in Frage. Ganz besonders geeignet sind z. B. primäre,
sekundäre und tertiäre aliphatische, aromatische,
araliphatische oder heterocyclische Amine, wie sie
z. B. in der US-PS 3.759.807 beschrieben sind. Bei-
spiele für solche Amine sind Butylamin, Dibutylamin,
Tributylamin, Cyclohexylamin, Benzyldimethylamin,
Di-cyclohexylamin, Triethanolamin, N-Methyldiethanol-
amin, Phenyl-diethanolamin, Piperidin, Piperazin,
Morpholin, Pyridin, Chinolin, p-Dimethylaminoben-
zoesäureethylester, p-Dimethylaminobenzoesäurebutyl-
ester, 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (Michlers
Keton) oder 4,4'-Bisdiethylaminobenzophenon. Besonders
bevorzugt sind tertiäre Amine wie beispielsweise
Trimethylamin, Triethylamin, Tri-isopropylamin, Tri-
butylamin, Octyl-dimethylamin, Dodecyl-dimethylamin,
Triethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, N-Butyl-
diethanolamin, Tris(hydroxypropyl)amin, Dimethyl-
aminobenzoesäurealkylester, Michlers Keton.

Weiterhin kommen als Reaktionsbeschleuniger beispiels-
weise Trialkylphosphine, sek. Alkohole und Thiole
in Frage.

In vielen Fällen stellen somit als Photoinitiatoren
verwendbare Gemische und photopolymerisierbare
Systeme, die zusätzlich als Reaktionsbeschleuniger
noch mindestens ein organisches Amin enthalten, eine
besonders bevorzugte Form der vorliegenden Erfindung
dar.

Falls erforderlich werden diese Reaktionsbeschleuniger in der Regel dem erfindungsgemäßen Gemisch bzw. dem photopolymerisierbaren System in solchen Mengen zugesetzt, daß Reaktionsbeschleuniger und Einzelkomponente B des erfindungsgemäßen Gemisches im Gewichtsverhältnis 1 : 0,01 bis 1 : 10 vorliegen. Besonders bevorzugt ist ein Gewichtsverhältnis von Reaktionsbeschleuniger zu Einzelkomponente B von 1 : 0,05 bis 1 : 1.

Der Ausdruck "Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen" ist im weitesten Sinn zu verstehen. Darunter fällt z. B. das weitere Polymerisieren oder das Quervernetzen von polymeren Materialien, z. B. von Prepolymeren, die Homo-, Co- und Terpolymerisation von einfachen Monomeren und auch die Kombination der genannten Reaktionsarten.

Die Photopolymerisation erfolgt nach bekannten Methoden durch Bestrahlen mit Licht oder UV-Strahlung des Wellenlängenbereichs von 250 bis 500 nm, vorzugsweise von 300 bis 400 nm. Als Strahlenquellen können Sonnenlicht oder künstliche Strahler verwendet werden. Vorteilhaft sind z. B. Quecksilber-Hochdruck-, -Mitteldruck- oder -Niederdrucklampen, Xenon- und Wolframlampen; Laser-Lichtquellen können ebenfalls eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Gemische können als Photoinitiatoren bei der UV-Härtung von dünnen Schichten, wie z. B. Papier-, Kunststoff- und Metallbeschichtungen eingesetzt werden und bieten besondere Vorteile als Initiatoren für die Photohärtung von Druckfarben und für photohärtbare Systeme zur Herstellung von Druckplatten.

Insbesondere die Photohärtung von Druckfarben hat eine große Bedeutung erlangt, da die Trocknungszeit des Bindemittels ein maßgeblicher Faktor für die Produktionsgeschwindigkeit graphischer Erzeugnisse ist und in der Größenordnung von Bruchteilen von Sekunden liegt. Bei der Herstellung von Druckplatten werden z. B. Gemische von löslichen linearen Polyamiden mit photopolymerisierbaren Monomeren, beispielsweise Acrylamiden, und einem Photoinitiator verwendet. Filme oder Platten aus diesen Systemen werden über das Negativ oder über das Positiv der Druckvorlage belichtet und die ungehärteten Anteile werden anschließend mit einem Lösungsmittel eluiert.

In den folgenden Beispielen werden die Herstellung und Verwendung der erfindungsgemäßen Gemische als Photoinitiatoren bei der Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen näher beschrieben. Dabei sind Konzentrations- und Prozentangaben, soweit nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht bezogen.

Beispiel 1

Eine Harzmischung aus 100 Teilen Titandioxid (Anatas), 63,5 Teilen eines Urethanacrylat-Harzes (Uvimer^(R) 530 der Firma Bayer, Leverkusen), 36,5 Teilen Butandiol-1,4-diacrylat und 4 Teilen N-Methyldiethanolamin wird nach Zusatz von 2,5 % des Initiatorgemisches aus 90 Teilen 4-(Diethoxyacetyl)-toluol und 10 Teilen 2-Chloranthrachinon unter Gelblicht (um unkontrollierbare Tageslichteinflüsse auszuschalten), in einer Dicke von 15 μ m auf Aluminiumfolie aufgebracht. Die anschließende Härtung dieser Filme erfolgt mit einem Minicure-Gerät (der Fa. Primarc ITP (England)), bei dem die Lackproben auf einem Transportband

mit variabler Geschwindigkeit unter einer Hg-Hochdrucklampe (Strahlungsstärke 80 W/cm) vorbeibewegt und dabei bestrahlt werden. Der nach der Bestrahlung erhaltene Film ist klebfrei und kratzfest.

5 Beispiel 2

Eine Harzmischung aus 100 Teilen Titandioxid (Anatas), 63,5 Teilen eines Epoxiacrylatharzes (Laromer^(R) 2555 der Firma BASF, Ludwigshafen), 36,5 Teilen Butandiol-1,4-diacrylat und 4 Teilen N-Methyldiethanolamin wird mit 2,5 Gew.% des Initiatorgemisches aus 85 Teilen 4-(Dimethoxyacetyl)-isopropylbenzol und 15 Teilen 2-Isopropylthioxanthon versetzt und, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf Aluminiumfolie aufgebracht und bestrahlt. Es wird eine weiße, klebfreie, durchgehärtete Oberflächenbeschichtung erhalten.

10

15

Beispiel 3

Eine Harzmischung aus 100 Teilen Titandioxid (Anatas), 63,5 Teilen SVP^(R) 1928 (Harz der Firma Degussa, Frankfurt/M), 36,5 Teilen Butandiol-1,4-diacrylat und 4 Teilen N-Methyldiethanolamin wird mit 2,5 Gew.% des Initiatorgemisches aus 85 Teilen 1,4-Bis-(dimethoxyacetyl)-benzol und 15 Teilen 2-Methylxanthon versetzt und, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf Aluminiumfolie aufgebracht. Nach Bestrahlung erhält man eine glänzende, farblose, klebfreie Beschichtung.

20

25

Beispiel 4

Eine Harzmischung aus 45 Teilen eines Acrylatharzes (Plex^(R) 6628-0 der Firma Röhm, Darmstadt), 18,5 Teilen eines weiteren Acrylatharzes (Plex^(R) 6673-0 der Firma Röhm, Darmstadt) und 36,5 Teilen Butandiol-1,4-diacrylat wird mit 2,5 Gew.% des Initiatorgemisches aus 90 Teilen 4,4'-Bis-(dimethoxyacetyl)-diphenyloxid und 10 Teilen Acridanon versetzt und, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf Aluminiumfolie aufgebracht. Nach Bestrahlung erhält man einen harten, farblosen Überzug.

Beispiel 5

Eine Harzmischung aus 100 Teilen Titandioxid (Anatas), 63,5 Teilen eines Epoxiacrylatharzes (Laromer^(R) 2555 der Firma BASF, Ludwigshafen) und 36,5 Teilen Butandiol-1,4-diacrylat wird mit 2,5 Gew.% eines Gemisches aus 99,9 Teilen 4-(Dipropoxyacetyl)-ethylbenzol und 0,1 Teilen Benzoin versetzt und auf Aluminiumfolie aufgebracht. Nach Bestrahlung wird eine weiße, klebfreie, durchgehärtete Oberflächenbeschichtung erhalten.

Beispiel 6

Eine Harzmischung aus 100 Teilen Titandioxid (Anatas), 63,5 Teilen eines Acrylatharzes (Plex^(R) 6628-0 der Firma Röhm, Darmstadt), 18,5 Teilen eines weiteren Acrylatharzes (Plex^(R) 6673-0 der Firma Röhm, Darmstadt) und 36,5 Teilen Butandiol-1,4-diacrylat wird mit 2,5 Gew.% eines Gemisches aus 80 Teilen 4-(Dimethoxyacetyl)-chlorbenzol und 20 Teilen Benzildimethylketal versetzt und auf Aluminiumfolie aufgebracht. Der nach der Bestrahlung erhaltene Film ist klebfrei und kratzfest.

Beispiel 7

5 63,5 Teile eines Epoxiacrylatharzes (Laromer^(R) 8555
der Firma BASF, Ludwigshafen) werden mit 36,5 Teilen
Butandiolldiacrylat und 20 Teilen Heliogenblau auf
einer Dreiwalze angerieben. Zu der erhaltenen blauen
Druckfarbe werden 3 Gew.% eines Gemisches aus 90
Teilen 4-(Diethoxyacetyl)-tert. butylbenzol und 10
Teilen Benzophenon zugesetzt. Nach Verdrucken auf
10 Kunstdruckpapier in 1 μ m Stärke wird mit UV-Licht
bestrahlt. Die erhaltenen Druckbogen sind sofort
stapelfähig.

Beispiel 8

15 Analog Beispiel 7 wird eine Druckfarbe hergestellt.
Als Photoinitiator werden 2 Gew.% eines Gemisches
aus 60 Teilen 4-(Dimethoxyacetyl)-toluol, 20 Teilen
Benzophenon und 20 Teilen 4,4' -Bis(dimethylamino)-
benzophenon zugesetzt. Nach Verdrucken auf Kunst-
druckpapier in 1 μ m Stärke wird mit UV-Licht be-
20 strahlt. Die erhaltenen Druckbogen sind sofort
stapelfähig.